

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-290430

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

B29C 44/00
// B29K 23:00
B29K105:04
B29L 7:00

(21)Application number : 08-107147

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1996

(72)Inventor : YAMADA MITSUO
MIYATA KAZUMASA

(54) MANUFACTURE OF POLYOLEFINIC RESIN OPEN-CELL FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To economically produce a polyolefinic resin open-cell foam generating no partial blister and good in appearance without arranging a post-processing apparatus or complicating processing.

SOLUTION: In this molding process, a foamable sheet is molded from a polyolefinic resin compsn. containing a crosslinking agent, a foaming agent and a foam film strength adjusting agent. In a feed process, the foamable sheet molded in the molding process is fed by a feed material excellent in the releasability with the foamable sheet and having vent holes with a predetermined diameter at a predetermined interval. In a foam forming process, the foamable sheet fed along with the feed material is crosslinked and foamed under heating to form a foam which is, in turn, cooled to be released from the feed material.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-290430

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 44/00			B 2 9 C 67/22	
// B 2 9 K 23:00				
105:04				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-107147

(22)出願日 平成8年(1996)4月26日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 山田 三男

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 宮田 一正

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 後加工装置の設置や加工の複雑さがなく、経済性がよく、部分的なフクレが発生せず発泡体の外観がよいポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造法を提供する。

【解決手段】 成形工程は、架橋剤、発泡剤、気泡膜強度調整剤を含むポリオレフィン系樹脂組成物を発泡性シートに成形する。そして、搬送工程が、成形工程で成形した発泡シートを、この発泡性シートに対して剥離性に優れ、所定間隔で、かつ、所定径の通気孔を有する搬送材で搬送する。発泡体形成工程は、搬送材とともに搬送されてきた前記発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成し、その後、発泡体を冷却し、この冷却した発泡体を搬送材から剥離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋剤、発泡剤、気泡膜強度調整剤を含むポリオレフィン系樹脂組成物を発泡性シートに成形する成形工程と、成形した発泡シートを搬送材で搬送する搬送工程と、この搬送材で搬送されてきた前記発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成する発泡体形成工程とを備えるポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法であって、

前記搬送工程は、前記成形工程で成形した発泡シートを、この発泡性シートに対して剥離性に優れ、所定間隔で、かつ、所定径の通気孔を有する搬送材で搬送し、前記発泡体形成工程は、形成された発泡体を冷却し、この冷却した発泡体を前記搬送材から剥離することを特徴とするポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法。

【請求項2】 前記搬送材は、1～30mm間隔で、かつ、0.5～10mm径の通気孔を有することを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法。

【請求項3】 前記搬送材が、エンドレスベルト状であることを特徴する請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法。

【請求項4】 前記搬送材が、前記発泡性シートが前記成形工程において成形されたとき、この成形された発泡性シートと積層され、前記発泡体形成工程に供されることを特徴とする請求項1または2記載のポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂でなる発泡体を形成するポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体は、通気性、吸水性、耐候性、焼却時の耐環境性等に優れており、シール材、緩衝材等の用途に利用されている。

【0003】このポリオレフィン系樹脂発泡体を製造する方法として、①独立気泡を形成した後、ロール延伸法や、ピンによる機械的作用により気泡膜を破り連続気泡化する方法、②発泡時に気泡膜を破り、連続気泡を形成する方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述で提案されているポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法のうち、①独立気泡を形成した後、ロール延伸法や、ピンによる機械的作用により気泡膜を破り連続気泡化する方法では、後加工装置の設置や加工の複雑さがあり、経済性のある製造方法ではないという問題点があった。

【0005】また、②発泡時に気泡膜を破り、連続気泡を形成する方法では、加熱により架橋・発泡する加熱工程で、発泡性シートが搬送材と密着するために、この発泡性シート状成形物からの発生ガスの逸散が抑えられ、結果として部分的なフクレが発生し、発泡体の外観を著しく損なうという問題点があった。

【0006】そこで、本発明は上述の問題点に鑑み、後加工装置の設置や加工の複雑さがあり、経済性が高く、部分的なフクレが発生せず発泡体の外観がよいポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、請求項1記載の発明は、架橋剤、発泡剤、気泡膜強度調整剤を含むポリオレフィン系樹脂組成物を発泡性シートに成形する成形工程と、成形した発泡シートを搬送材で搬送する搬送工程と、この搬送材で搬送されてきた前記発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成する発泡体形成工程とを備えるポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法であって、前記搬送工程が、前記成形工程で成形した発泡シートを、この発泡性シートに対して剥離性に優れ、所定間隔で、かつ、所定径の通気孔を有する搬送材で搬送し、前記発泡体形成工程が、形成された発泡体を冷却し、この冷却した発泡体を前記搬送材から剥離することを特徴とする。

【0008】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、前記搬送材が、1～30mm間隔で、かつ、0.5～10mm径の通気孔を有することを特徴とする。

【0009】請求項3記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、前記搬送材が、エンドレスベルト状であることを特徴する。

【0010】請求項4記載の発明は、請求項1または2記載の発明において、前記搬送材が、前記発泡性シートが前記成形工程において成形されたとき、この成形された発泡性シートと積層され、前記発泡体形成工程に供されることを特徴とする。

【0011】本発明によれば、発泡性シートに対して剥離性に優れた搬送材を用いたため、発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて形成した発泡体が、搬送材から容易に剥離する。

【0012】また、搬送材に所定間隔で、かつ、所定径の通気孔を有するため、発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成したとき、発泡剤から発生したガスが通気孔から逃げることで、部分的なフクレの発生を抑えることができる。

【0013】特に、搬送材がエンドレスベルト状のものであると、連続して発泡体を形成することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法の実施形態を説明す

る。

【0015】この実施形態の製造方法で用いられるポリオレフィンには、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン、エチレンと α オレフィンとの共重合体、エチレンと他のモノマー、例えば酢酸ビニル、エチルアクリレート等との共重合体を用いることができる。さらに、これらの樹脂は、単独、もしくは混合物として用いることもできる。

【0016】このポリオレフィン樹脂は、架橋剤、加熱時に分解して気体を発生する発泡剤、気泡膜強度調整剤、必要に応じて架橋効率を高めるための架橋助剤、充填材、各種添加剤を加えることができる。

【0017】架橋剤としては、例えば、 α -ブチルクロミルパーオキシド、2,5ジメチル-2,5ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5ジメチル-2,5ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3等を用いることができ、添加割合は、樹脂成分の合計量100重量部に対して、0.2~5重量部である。この割合が、0.2重量部未満であると架橋が不十分で均一な発泡体が得られず、5重量部を越えると架橋密度が上がり過ぎ、連続気泡化が顕著となったり、発泡体に耳割れ、気泡粗大等が起り、良好な発泡体が得られない。

【0018】架橋助剤としては、キノンジオキシム、トリアリルトリメリート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。これらの架橋助剤の添加割合は、所望の架橋度合い等に応じて適宜定めることができるが、樹脂成分の合計量100重量部に対して、通常0.2~5重量部の範囲が好ましい。

【0019】なお、上述した有機過酸化物を用いる化学架橋法の他に、他の架橋法、たとえばシラン架橋法や電子線等の放射線照射架橋法を用いることもできる。いずれの方法も前架橋法のため、発泡性シートのゲル分率が10~50%となるように架橋剤、架橋助剤等の添加剤量または照射量を調整することが好ましい。ゲル分率が過小であると耐熱性を得ることができず、発泡時の気泡膜強度が不十分で高発泡化が図れない。逆に過大であると気泡膜強度が大き過ぎ、独立気泡化が顕著となる。電子線を用いて架橋ポリオレフィン系樹脂の架橋を行う場合を例にとると、その照射量は1~10Mrad範囲の量が一般的であり、好ましくは2~7Mradの範囲である。

【0020】発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホンヒドラジド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホンヒドラジド等を用いることができるが、所定の加熱温度で、発泡剤の熱分解速度が樹脂の架橋反応速度と同程度もしくはこれに先行して熱分解する発泡剤が好ましい。発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率に応じて適宜定めることがで

きるが、樹脂成分の合計量100重量部に対して、2~50重量部、好ましくは5~40重量部の範囲内で使用される。

【0021】気泡膜強度調整剤としては、従来、製泡剤と称する化合物、たとえばシリコン油などを用いることができる。ポリオレフィン系樹脂に対する添加量は、一般的には、0.05~5重量部で、0.05重量部より少ないと、均一な発泡体が得られず、5重量部より多いとブリード現象が生じる。

【0022】充填材としては、タルクのような角状物や、ウイスキーやミルドファイバーのような針状物は、気泡膜を発泡工程中で破る作用があるものと推定され、効果的である。

【0023】各種添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合調整剤、帯電防止剤、顔料、発泡助剤等のものがある。

【0024】上述した材料の混合法としては、ポリオレフィン系樹脂、架橋剤、発泡剤、気泡膜強度調整剤及び所望の各種添加剤を、架橋剤の分解温度または発泡剤の分解温度未満で、バンバリーミキサー、ローラー、押出機（単軸、多軸）等を用いて熔融混練し、最終的にダイスを介してシート形状に成形する。

【0025】この実施形態の搬送材は、発泡性シートと剥離性に優れ、かつ、通気孔を有する材料で、一般的には、テフロンシート、テフロン含浸ガラスクロスシート、または、金属にテフロン処理加工を施した材料に通気孔を設けた材料が用いられる。通気孔の大きさは、一般的には0.5~10mm径、好ましくは、1~5mm径である。0.5mm以下の場合には、ガス抜けが不十分となり、10mmより大きい場合には、加熱時発泡性シートが通気孔内に入り込み、剥離時に剥離が困難となる。通気孔の配置は、一般的には、1~30mm間隔で設けられ、1mm以下では、ガス抜き効果が飽和し、これ以上間隔を狭くしても効果の改善は少ない。一方、30mm以上では、間隔が空き過ぎてガス抜けが不十分となる。これらの通気孔の大きさ及び間隔は、上記のそれぞれの範囲で分布を有していてもよく、また、等間隔に同サイズであってもよい。

【0026】搬送材により搬送されてきた発泡性シートは、加熱炉において加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成し、その後、形成された発泡体を冷却し、この冷却した発泡体を搬送材から剥離する。

【0027】ここで、搬送材を用いる方法としては、加熱装置内に設置されたエンドレスベルト状で用いる方法か、または、発泡性シートの生成時に、この発泡性シートと積層し、加熱により架橋、発泡後、発泡体と剥離する方法のいずれの方法であってもよい。

【0028】

【実施例】次に、本発明に係るポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法の実施形態を実施例に基づき説

明する。

【0029】＜第1実施例＞下記の表1に示すように、酢酸ビニル成分が28重量%、メルトフローレート（MFR：190℃）が20g/10分、エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部、架橋剤としてジクミルパーオキサイド、2.5重量部、発泡剤としてジニトロソペンタメチレンテトラミン系発泡剤（熱分解温度：125℃、三協化成（株）製）15重量部、気泡膜強度調整剤として、シリコン系界面活性剤、1重量部、充填剤として、タルクを20重量部、酸化防止剤としてイルガノックス1010を0.5重量部となるように配合し、LCM混練装置を用いて110℃で混練した後、外径約6mmのペレットを作製した。因に、押出量は、70kg/hであった。

【0030】次に、この方法によって得られたペレットを、スクリュウー径65mmの単軸押出機のホッパーに投入し、シートダイを用いて厚み約2mmで樹脂及び発泡剤の分散性が良好なシート（幅、50mm）を成形した（成形条件は下記の通り）。この方法によって得られたシートに、厚み約0.5mmで幅80mmのテフロンシートにタテヨコ10mm間隔に約1mm径の通気孔を設けた搬送材を室温にてロール間で積層し、長さ約200mの発泡性シートを作製した。

【0031】発泡性シートの作製条件

スクリュウー：圧縮比：3.0 L/D：26

スクリュウー回転数：45rpm

シリンダー温度：C1/C2/C3/C4：90/105/110/115℃

アダプター温度：AD：115℃

ダイス温度：D：115℃

【0032】続いて、この方法によって得られたシートを搬送材とともに約230℃の熱風式加熱炉に入れ、8m/分のライン速度で加熱し発泡させた後、この発泡体を十分冷却した後、搬送材から剥離した結果、発泡倍率約1.9倍で、フクレ等がない外観が良好な発泡体を得た。得られた発泡体の主な特性を表1に示す。なお、連続気泡率は、ASTM-D2856準拠し、空気比較式比重計（東京サイエンス（株）製）を用いて測定した。

【0033】＜第2実施例＞発泡剤の熱分解温度が150℃の発泡剤を用いた以外実施例1と同様にしてポリオレフィン発泡体を得た。ただし、搬送材はエンドレスベルト方式とした。得られた発泡体の特性を表1に併記した。

【0034】＜第3実施例＞充填剤としてホウ酸アルミニウムウイスキーを用いた以外実施例1と同様にしてポリオレフィン発泡体を得た。特性を表1に併記した。

【0035】＜第4実施例＞実施例1のエチレン-酢酸ビニル共重合体90重量部に対して、低密度ポリエチレンを10重量部混合した以外実施例1と同様にしてポリオレフィン発泡体を得た。特性を表1に示す。

【0036】＜第5実施例＞MIが60（g/10分）、VA分が41重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた以外実施例1と同様にしてポリオレフィン発泡体を得た。特性を表1に併記した。

【0037】

【表1】

10

20

【表1】

配合単位：重量部

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
エチレン/酢酸ビニル 共重合体	100	100	100	90	100	100
MI (g/10 分)	20	20	20	20	60	20
VAc (重量%)	28	28	28	28	41	28
低密度ポリエチレン ^{注)}	0	0	0	10	0	0
架橋剤 (ジシラン系材料)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
発泡剤 熱分解温度：125℃ 150℃	15 15	15	15	15	15	15
気泡膜強度調整剤 (シリコン系界面活性剤)	1	1	1	1	1	1
充填剤 タルク 重質70メッシュ	20 20	20	20	20	20	20
酸化防止剤 (Irganox 1010)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
発泡体外観	良	良	良	良	良	フクレ有 凹凸有
発泡倍率	19倍	17倍	19倍	19倍	19倍	11倍
連続気泡率	92%	90%	93%	88%	95%	30%

注) MI：20g/10分、密度：0.921g/cm³

【0038】＜比較例＞ここで、通気孔を有していないテフロンシート製の搬送材を用いる以外、実施例1と同様な架橋剤、発泡剤、気泡膜強度調整剤の配合でなる発泡性シートを使用して、同様にして発泡体を形成すると、この通気孔を有していないテフロンシート製の搬送材を用いて形成された発泡体は、実施例1には表れなかった表面にフクレおよび凹凸が発生し、また、実施例1に比べ発泡倍率、連続気泡率が劣っていた。

【0039】なお、本発明のポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体の製造方法を上述のような実施例及び比較例を挙げて説明したが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0040】

【発明の効果】以上本発明によれば、発泡性シートに対して剥離性に優れた搬送材を用いたため、発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて形成した発泡体が、搬送材

から容易に剥離する。

【0041】また、搬送材に所定間隔で、かつ、所定径の通気孔を有するため、発泡性シートを加熱して架橋・発泡させて発泡体を形成したとき、発泡剤から発生したガスが通気孔から逃がすことができ、部分的なフクレの発生を抑えることができる、従って、外観特性に優れたポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体を製造することができる。

【0042】特に、搬送材がエンドレスベルト状のものであると、連続して発泡体を形成するため、経済的にポリオレフィン系樹脂連続気泡発泡体を製造することができる。

【0043】本発明によれば、従来、提案されているような独立気泡膜をロール延伸加工や、ピンによる後加工で破泡する方法に比べより経済的に発泡体を得ることができる。